

AgCuZnMn 钎焊 CuAgZr 合金接头的组织和性能

雷睿超^{1,2}, 操齐高², 郑晶², 王瑞红¹, 王国耀²

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710048)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 本实验就高强高导 Cu3Ag0.5Zr 合金翅片与隔板的钎焊展开研究。使用 Ag37.5Cu48.8Zn5.5Mn8.2 (质量分数, %, 下同)箔带作为钎料, 对钎缝宽度为 50~200 μm 的 Cu3Ag0.5Zr 合金接头进行钎焊, 钎焊温度为 840~900 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 5~20 min。通过水淬快速冷却的方法将保温阶段钎缝处固液界面形貌保留下来, 利用扫描电镜和 EDS 能谱仪对接头钎缝组织和剪切切口形貌进行研究, 利用万能力学试验机对接头剪切性能进行测试。研究表明: 钎缝组织的形成经历了母材向钎料区溶解、富 Cu 相等温凝固和降温凝固 3 个阶段, 形成了 3 种钎缝组织, 分别为富 Ag 相呈网状分布于母材和钎料区富 Cu 相之间、钎料区 AgCu 共晶组织、共晶组织和富 Cu 相组成钎料区组织。另外, CuZr 相分布于界面区和钎料区, 钎料区中 Mn 固溶于富 Ag 相和富 Cu 相中, 其中 CuZr 相和 Mn 元素与接头抗剪切强度有一定的相关性, 钎缝组织中的 CuZr 相削弱了接头抗剪切强度, Mn 元素则强化了接头剪切性能。钎焊温度、保温时间和钎缝宽度通过影响钎缝处钎焊组织、CuZr 相尺寸及分布和钎料区 Mn 元素含量, 影响接头抗剪切性能。当钎缝宽度为 100 μm , 在 870 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 min 时, 接头抗剪切强度达到最大, 为 308 MPa。

关键词: Ag 基钎料; CuAgZr 合金; 真空钎焊; 接头强度

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3720-09

高强高导铜合金在电接触材料、集成电路引线框架、微创医疗、火箭氢氧发动机等领域有着广泛的应用^[1-3]。Cu3Ag0.5Zr 合金是以高强高导 CuAg 合金的研究与应用为基础, 进一步开发的高强高导铜合金^[4]。Zr 的引入抑制了 Ag 的析出, 形成了 CuAgZr 第二相, 采用合适的热处理工艺可以在细化第二相的同时细化再结晶晶粒, 使得屈服强度和抗拉强度达到 511 和 560 MPa^[5,6]。因为 Cu3Ag0.5Zr 合金的高强高导特性, 该合金被用来设计并制作性能更加优异的氢氧催化燃烧换热器。在换热器的制作流程中, 翅片和隔板的钎焊连接关系到换热器的换热效率、安全性与可靠性^[7,8]。钎料对钎焊接头的力学性能有决定性影响。相比铜基钎料, 银基钎料塑韧性更优异且钎焊温度较低。Zheng 等^[9]使用 Cu-Ag-Mn-Ni 钎料连接了不锈钢和铝青铜, 接头室温强度可达 272 MPa。Venkateswaran 等^[10]使用 Cu-Ag-Zn-Mn 钎料真空钎焊不锈钢, 得出无 Ni 镀层的不锈钢接头强度最高达 156 MPa, 而镀 Ni 之后强度可达 213 MPa。Bridges^[11]使用 Cu-Ag 纳米膏钎料对 Ni 基高温合金进行了激光钎焊, 由于 Hall-Petch 强化使得接头抗剪强度最高达 250 MPa。CuCrZr 合金作

为核聚变装置中面向等离子组件中的重要部件, 使用 Ni 基钎料钎焊以满足接头服役条件, 抗剪强度达 175 MPa^[12]。可见, AgCu 钎料中加入 Mn、Ni 等元素可以很好地提高接头的力学性能, 采取合适的钎焊工艺可以使接头强度接近或超越成本很高的纳米钎料钎焊接头的性能, 而高强高导铜合金使用银基钎料的研究较少。

因此本工作采用具有较低的液相点 810 $^{\circ}\text{C}$ 和较高的抗拉强度(629 MPa)的 Ag37.5Cu48.8Zn5.5Mn8.2 钎料, 真空钎焊 Cu3Ag0.5Zr 合金。

CuAgZr 合金的钎焊接头的性能主要取决于钎缝的组织 and 性能^[13], 接头组织受钎焊过程中钎焊工艺的影响。接头钎缝处组织主要由钎焊工艺中加热、保温、冷却 3 个主要阶段控制。钎缝组织的形成是从保温阶段的开始为起点, 以冷却阶段的结束为终点。

从金属凝固学角度研究钎料组织的形成。钎料熔化为液相直至凝固为固相, 始终伴随着与母材之间的固液界面迁移、物质传输、动量传输和热量传输^[14]。保温阶段的物质传输即液态钎料和固态母材之间的互扩散, 会对后续凝固阶段的钎缝成分和组织起决定性

收稿日期: 2020-10-23

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0305702)

作者简介: 雷睿超, 男, 1995 年生, 硕士生, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86224473, E-mail: 2044545437@qq.com

影响^[15]。钎焊温度、保温时间、钎缝宽度会通过影响保温阶段钎缝处液相钎料与固相母材之间的互扩散,影响最终的钎缝组织。因此从钎料和母材之间的互扩散研究钎焊温度、保温时间、钎缝宽度对钎缝组织的影响是十分必要的。

在钎焊接头钎缝界面区域,母材的溶解被给予了相当重要的关注,Zhang 等^[16]通过研究由 Ni 基钎料和 Cr-Ni 不锈钢母材制成的楔形接头的钎焊过程,得出初始接头间隙对母材的溶解有很大影响,钎焊温度的增加和保温时间的延长使母材更多地向液相钎料区溶解。母材的溶解除了与钎缝宽度和钎焊温度有关外,与母材本身也有很大关系。Kozlova 等^[17]研究了 860 °C 保温温度下,AgCu28 钎料在 321 不锈钢上的润湿行为,利用 SEM 和 EDS 对润湿界面进行研究。在钎料与不锈钢基体的界面处,发现只有晶界处有少量的溶解,说明 860 °C 钎焊温度下利用 AgCu28 钎料钎焊不锈钢时,母材向钎料区的溶解非常少。但是,AgCu28 钎焊 Ni 合金时,母材晶界处 Ni 的溶解却更加迅速,溶解量也更多^[18]。当母材含有 Ti 等活性金属元素时,母材和钎料会生成金属间化合物,这极大地影响了接头的性能和断裂机制,Cao 等^[19]采用冷金属过渡熔钎焊方法,使用 ERCuNiAl 焊丝钎焊了纯 Ti 和纯 Cu 接头,发现在钎料还是液相时 Ti 基材一侧界面有 Ti₂Cu 相生成,Al 原子聚集到一定程度也结晶生成了 AlCu₂Ti 相,形成了钎料-基材钎焊界面。而 Cu 基材一侧的界面则属于焊接界面。一般断裂发生在这 2 种界面处,优化工艺后,断裂位置发生在 Cu 基材处,接头强度大于基材强度。

AgCu 钎料和 Ti 等活性元素生成的金属间化合物很大程度地影响了钎焊接头的力学性能,同时不锈钢等同种或异种基体的钎焊连接有很广泛应用,研究价值很高。因此近几年,银基钎料钎焊连接金属材料的研究,多集中在 Ti 合金、不锈钢和 Cu 合金之间同种或异种金属基体连接。对高强高导铜银钎合金的钎焊连接研究较少。

因此本实验就板翅式换热器的钎焊为实例,以接头的组织形成规律和接头剪切性能的影响因素为研究目的,对 Ag37.5Cu48.8Zn5.5Mn8.2 钎料真空钎焊 CuAgZr 合金的接头钎焊组织与接头力学性能展开研究。为了研究接头组织形成规律,采用水淬快速冷却钎缝界面区和液相钎料区的方法,研究钎料和母材的物质互扩散,以及物质互扩散对最终钎缝组织的影响;为了研究钎焊工艺对接头组织和剪切性能的影响,从钎焊温度、保温时间和钎缝宽度 3 个工艺参数对接头组织和剪切性能的影响展开研究。

1 实验

1.1 接头组织和性能实验

在真空管式炉中进行钎焊实验。实验初始真空度为 1.0×10^{-3} Pa。钎焊母材是 Cu3Ag0.5Zr 合金板材,钎料为 Ag37.5Cu48.8Zn5.5Mn8.2 箔带,厚度分别为 50, 100, 150, 200 μm 。进行钎焊时,首先对母材和钎料使用 2000#砂纸打磨,用无水乙醇进行超声波清洗;然后进行装配,钎料薄带置于上下母材中间,有 50, 100, 150, 200 μm 4 种钎缝宽度的接头,每种接头各装配金相试样和剪切试样 2 个;最后,将装配好的接头在 840, 870, 900 °C 钎焊温度下,各保温 5, 10, 15, 20 min,随炉冷却。为了使温度更加均匀,在 720 °C 保温 10 min。升温速率为 10 °C/min。

使用 SEM 观察各接头组织;用 EDS 分析接头断口形貌和成分;对保温 5 min 的各接头和 840 °C 钎焊温度下的各接头进行剪切性能测试和断口分析。

将厚度为 50, 100, 150, 200 μm 的不锈钢薄带夹在上下母材之间,并用夹具固定,以精确控制钎缝宽度。接头金相试样和剪切试样装配如图 1a 所示。将焊好的接头加工成剪切样如图 1b 所示,利用压式剪切的方法测量剪切强度,如图 1c 所示。

1.2 保温阶段接头钎料与母材界面形成过程实验

用壁厚为 120 μm , 外径为 $\Phi 1.3$ mm 的铜管和厚为 50 μm , 宽为 2 mm 的 Ag37.5Cu48.8Zn5.5Mn8.2 钎

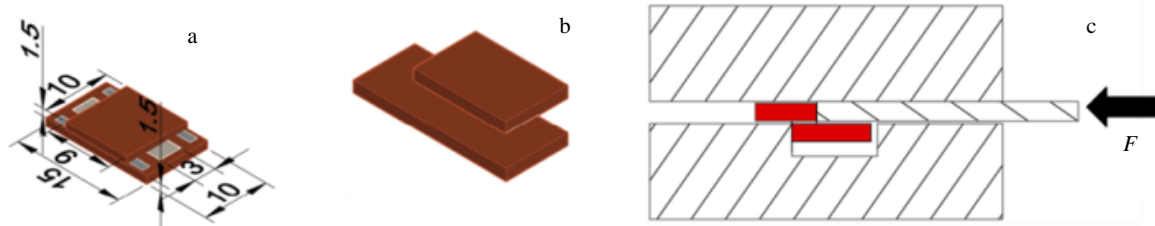


图 1 剪切试样和金相试样装配图、剪切试样和剪切强度测试方法

Fig.1 Assembly method of shear and metallographic specimens (a), shear specimen (b), and shear strength test method (c)

料箔带研究保温阶段界面组织。首先，将钎料表面使用 2000#砂纸打磨并用无水乙醇超声清洗，将铜管泡在稀盐酸中以去除内表面氧化膜；其次，使用无水乙醇超声清洗；然后，将铜管压扁，钎料放入，并压紧；最后在马弗炉中加热，保温；保温结束用水冷却。在进行加热保温时，首先将马弗炉的温度上升至 900 °C，然后将石墨管放入炉中保温，待石墨管温度达到 900 °C 时，将包裹有 Ag 基钎料的扁铜管放在石墨管中，分别保温 5, 10, 15, 20, 25 min 后将石墨管迅速取出，将装有 50 μm 厚的钎料的扁铜管倒在水中，实现钎料区和界面区的水淬快速凝固。最后通过金相组织，EDS 能谱仪研究保温阶段钎料和母材的界面形成过程，实验过程如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 接头钎缝组织分析

2.1.1 接头钎缝组织

使用 EDS 线扫描对接头组织进行分析，如图 3 所示。可知接头由钎缝区域和母材组成，钎缝区域由扩散层、界面区、钎料区组成。

不同钎焊温度、保温时间和钎缝宽度接头处组织如图 4 所示。对钎料区各相的成分分析如图 4 和表 1, 表 2 所示。结合图 4 和表 1、表 2 可知，钎缝区域由富 Cu 相(图 4b 区域 B, 图 4c 区域 C)，富 Ag 相(图 4c 区域 B)，富 Ag 相与富 Cu 相组成的共晶组织(图 4c 区域 D)，CuZr 相(图 4b 区域 A, 图 4c 区域 A)组成。

富 Cu 相出现于界面区和钎料区，如图 4a, 4c 所示。共晶组织在钎料区。

CuZr 相分布于界面区和钎料区，如图 4b, 4e, 4h 所示，并且随着时间的延长，温度的升高，尺寸逐渐增大，其分布较之母材 CuZr 相的分布相对稀疏；特别地，随着温度升高、尺寸增加的同时，形状也由无定形变得规则，并且出现了晶体的晶面角，如图 4d, 4h 中所示。这证明了 CuZr 相的长大是小晶面生长机制，是在一定程度过冷度下 Cu, Zr 原子从液相中沉

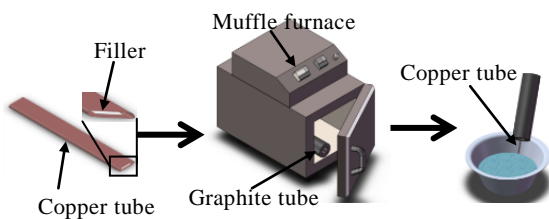


图 2 900 °C 下不同保温时间的水淬冻结界面实验流程
Fig.2 Experimental flow diagram of freezing interface by water quenching at 900 °C with different holding time

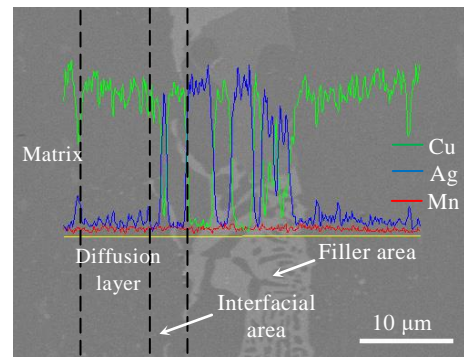


图 3 钎缝宽度 50 μm 接头 870 °C 保温 5 min 钎缝处 EDS 线扫描结果
Fig.3 EDS line scan result of brazing joint brazed at 870 °C for 5 min by 50 μm thickness filler

积于固相表面使固相逐渐长大，因此钎料区 CuZr 相的形成过程可能是先溶解成液相，然后富集，最后进入冷却阶段在 Cu 富集区生长，因此长大的 CuZr 相都挨着富铜相，有的甚至包围了富 Cu 相生长，如图 4c, 4d, 4g, 4h 所示。

Zn 由于蒸气压较大，在钎焊过程中几乎全部蒸发，只有个别区域可以检测到 Zn。Mn 固溶于富 Cu 相、富 Ag 相中，CuZr 相中可能不存在 Mn 元素，如表 2 所示。从表 1 中 CuZr 相检测到的 Mn 可能是由于 CuZr 相太薄，导致电子束穿透了 CuZr 相，激发了下方组织的原子的特征 X 射线，导致 Mn 元素的特征 X 射线被检测到。

图 4 显示组织从整体上有 3 种。50 μm 窄钎缝间隙的接头出现了 2 种组织，受钎焊温度的控制；100 μm 及以上宽度的接头只出现了 1 种组织，温度和时间对组织形貌影响较小，并不会改变组织的种类。

在 50 μm 钎缝宽度，钎焊温度 840 °C，保温 5~20 min 工艺下，出现第 1 种组织，如图 4a、4e 所示的组织，钎料区被尺寸较大且体积分数较大的富铜相占据，夹杂 CuAg 共晶组织，富 Ag 相呈网状分布于母材和钎料区富 Cu 相之间，CuZr 相尺寸细小，分布于界面区。

在 50 μm 钎缝宽度，钎焊温度 870~900 °C，保温 5~20 min 工艺下，出现第 2 种组织，如图 4b, 4f 所示，钎料区富铜相消失，钎料区由 AgCu 共晶组织组成，界面区与 900 °C 保温 10 min 以上时间然后水淬的界面类似，光滑且圆化，如图 5b 所示。CuZr 相尺寸增大且出现于界面区和钎料区。

在 100~200 μm 的钎缝宽度，钎焊温度 840~900 °C，保温 5~20 min 工艺下出现第 3 种组织，如图 4c, 4d, 4g, 4h 所示，界面区由富 Cu 相和富 Ag 相组成，

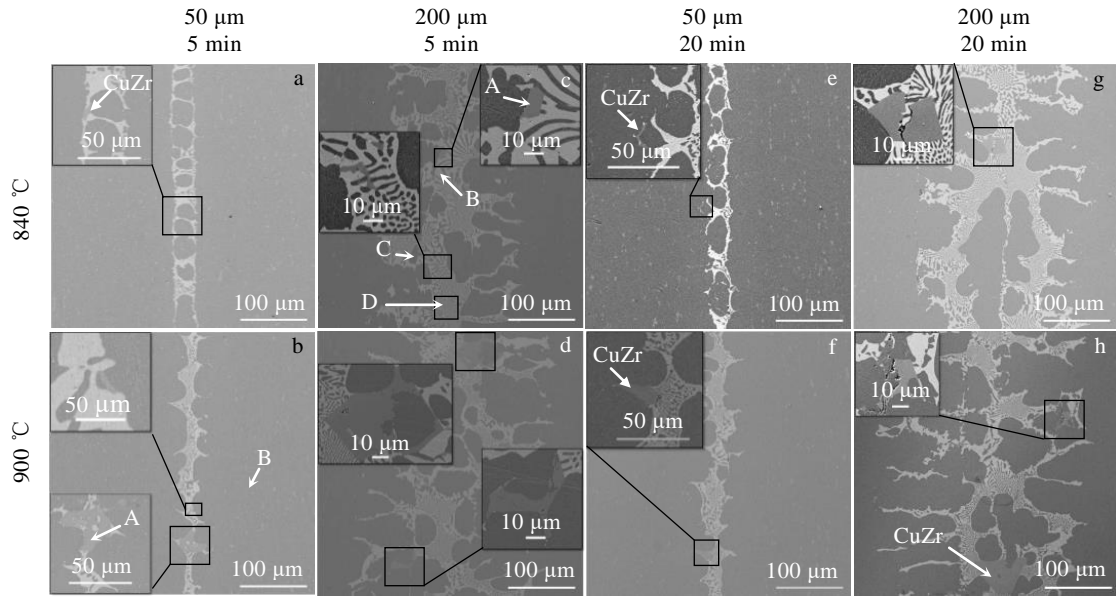


图 4 不同钎焊温度、保温时间和钎缝宽度接头处组织

Fig.4 Microstructures of joints brazed at different brazing temperatures for different holding time using fillers with different thickness

表 1 840 °C 钎焊温度保温 5 min 钎焊 200 μm 钎缝宽度接头钎缝处 (图 4c) 各微区 EDS 成分分析

Table 1 EDS micro probe component analysis of 200 μm filler thickness brazing joint brazed at 840 °C for 5 min (Fig.4c) (ω/%)

Region	Cu	Ag	Mn	Zn	Zr
A	44.30	33.33	1.36	-	21.01
B	5.82	88.54	5.64	-	-
C	73.47	8.90	12.25	5.38	-
D	34.21	58.96	6.83	-	-

表 2 900 °C 钎焊温度保温 5 min 钎焊 50 μm 钎缝宽度接头钎缝处 (图 4b) 各微区 EDS 成分分析

Table 2 EDS micro probe component analysis of 50 μm filler thickness brazing joint brazed at 900 °C for 5 min (Fig.4b) (ω/%)

Region	Cu	Ag	Mn	Zn	Zr
A	64.11	14.51	-	-	21.38
B	97.41	2.59	-	-	-

呈峰峦状, 钎料区由 AgCu 共晶组织和富 Cu 相组成, CuZr 相出现于界面区和钎料区, 且随温度升高进一步长大并形貌规则化。

2.1.2 水淬快速冷却钎缝处组织形成过程分析

900 °C 下不同保温时间快速冷却钎料与母材界面组织如图 5 所示。对钎料区进行成分分析, 分析区域如图 5a 区域 A 所示, 结果如图 6 所示。

由图 5a 可知, 900 °C 钎焊温度下保温 5 min 时, 液态钎料区和纯铜基材的界面不仅非常粗糙, 而且母材靠近钎料区的同一个晶粒晶面并不光滑。而保温 10 min 母材同一晶粒晶面处却出现了光滑的趋势, 如图 5a 中区域 B, 图 5b 中区域 B 所示。而且延长保温时间界面形貌与保温 10 min 时的界面形貌相似, 如图 5c、5d、5e 所示。图 6 中保温 5 min 时 Cu 在钎料区的浓度为 57.2%, 高于原始的 48.8%, 也高于原始钎料中 Cu 占除 Zn 以外 CuAgMn 总质量分数 51.6%。证明 900 °C 保温 5 min 钎料区与母材之间的界面 Cu 迁移的总趋势是从母材向钎料区迅速扩散。

图 5b, 5c, 5d, 5e 显示, 随着保温时间的延长, 液相钎料和固相母材的界面逐渐光滑圆化且曲率中心指向母材, 图 6 显示 Cu 的质量分数从 5 min 开始呈现逐步降低的趋势, 而 Ag 的含量呈现逐步增高的趋势, Cu 和 Ag 的质量分数比例也在逐步减小。液态钎料 Cu 的浓度并没有增高并维持在一个浓度范围而是呈现逐步降低的趋势。证明母材靠近钎料区一侧的表面不再向钎料区溶解并且母材的 Cu 向钎料区的扩散被滞缓, 界面母材晶面逐渐光滑证明有富 Cu 相在界面处形成, 这层富 Cu 相在动力学上极大地减缓了母材与钎料之间的物质互传输。

利用水淬快速冷却以冻结界面和钎料区, 通过金

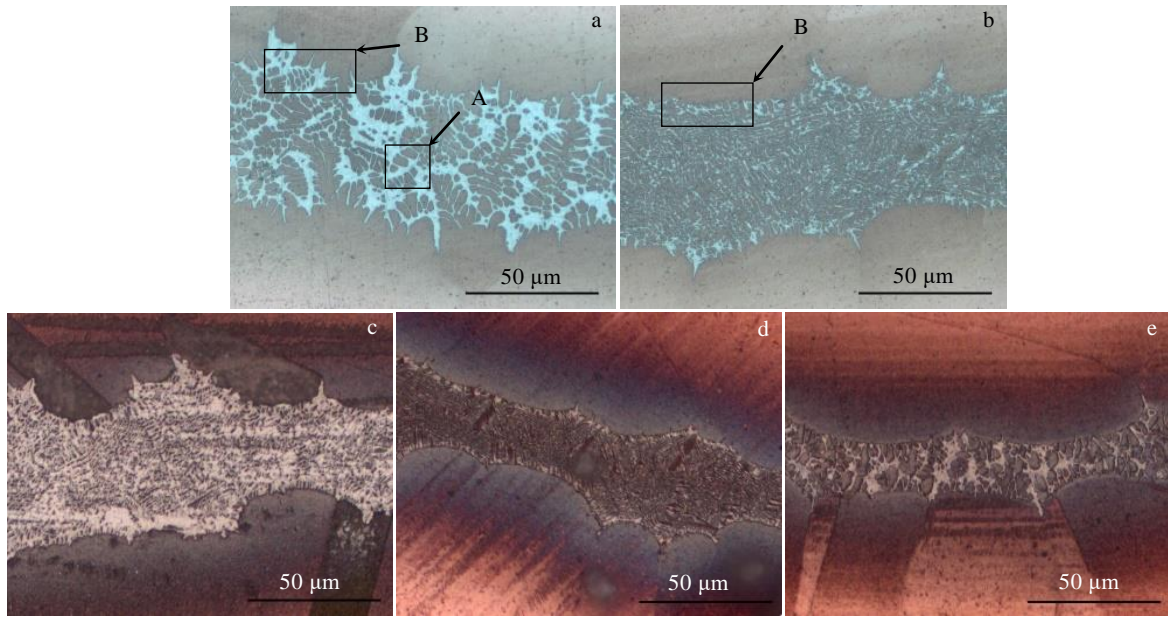


图 5 900 °C 不同保温时间水淬快速冷却钎料区和界面区金相组织

Fig.5 Water quenching microstructures of joints brazed at 900 °C for different holding time: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, and (e) 25 min

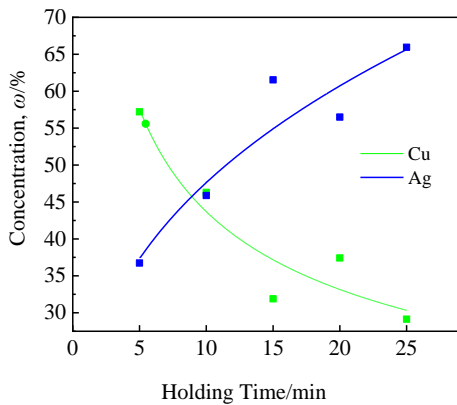


图 6 900 °C 不同保温时间水淬快速冷却钎料区 Cu, Ag 成分变化趋势

Fig.6 Effect of the holding time on Cu and Ag concentration in filler area of the joints brazed at 900 °C quenched by water

相组织以及钎料区成分分析得出： $AgCuZnMn$ 钎料 900 °C 钎焊温度下钎焊纯铜接头，在保温阶段钎缝处冶金过程由 2 个阶段组成。保温初期，物质迁移的总趋势是母材 Cu 先向钎料区溶解，钎料区 Cu 质量分数增多，这时界面非常粗糙；延长保温时间，界面处形成富 Cu 相，减缓了母材和钎料之间的互扩散；同时，Cu 的质量分数呈现下降趋势，Ag 的质量分数增多，界面逐渐光滑圆化。

因此保温阶段接头钎缝处的冶金过程是：在保温

阶段，母材先溶解进入钎料区，伴随液态钎料区 Cu 质量分数的上升，然后形成富铜相，液态钎料区 Cu 质量分数逐渐下降。所以钎缝处形成的 3 种组织取决于保温阶段结束时液态钎料区中 Cu 的质量分数。而液态钎料区 Cu 的浓度受母材溶解和界面区富 Cu 相形成这 2 个阶段的控制。

图 5，图 6 所提出的接头钎焊冶金过程结合图 4 所展示的 3 种组织可知，各种组织的形成过程分别为：

第 1 种富 Ag 相呈网状分布于母材和钎料区富 Cu 相之间的组织形成，是因为保温阶段，接头正处在母材向钎料区溶解阶段，而冷却阶段由于钎料区 Cu 浓度过高先形成尺寸较大的富 Cu 相，余下的液相由离异共晶反应形成了富 Ag 相。

第 2 种钎料区 AgCu 共晶组织的形成，是由于保温阶段结束时液相处于等温凝固阶段，液相由于过冷度大形成了伪共晶组织，从形貌上展现出共晶组织特征。

第 3 种钎料区共晶组织和富铜相的形成，是由于保温阶段结束时液相仍满足先结晶富 Cu 相的条件，因此形成了共晶组织和富铜相的钎料区组织。

2.2 接头断口形貌和剪切强度分析

剪切试样的断口形貌如图 7 所示，图 7 中各微区成分分析如表 3 所示。图 7 显示断口呈现了韧性和脆性混合断裂特征。其中，粗大的 CuZr 相脆性破碎，CuAg 共晶组织的断口则布满剪切型拉长韧窝，呈现了典型的剪切韧性断裂特征。另外，表 3 中区域 A、

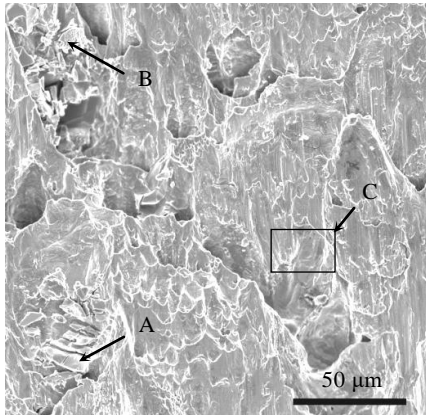


图 7 870 °C 保温 5 min 钎焊 50 μm 钎缝宽度接头剪切断面 SEM 形貌

Fig.7 SEM micrograph of a fracture for 50 μm filler thickness lap-shear joint brazed at 870 °C for 5 min

表 3 图 7 中各微区 EDS 成分分析结果

Table 3 EDS analysis results of various regions marked in Fig.7 (ω/%)

Region	Cu	Ag	Mn	Zn	Zr
A	60.34	17.49	-	-	22.18
B	66.68	28.87	-	-	4.45
C	36.15	57.28	4.30	-	2.27

区域 B 显示 CuZr 相并没有固溶 Mn 元素, 这证明了表 1 中检测到 Mn 元素的 CuZr 相中的 Mn 来源于 CuZr 相下方的富 Ag 相和富 Cu 相。

不同钎焊温度、不同钎缝宽度钎焊 5 min 的接头剪切性能如图 8 所示。从图可以看出, 840 °C 钎焊 5 min 时, 50~100 μm 钎缝宽度的剪切强度随钎缝宽度的增大而增大, 钎缝宽度大于 100 μm 时对抗剪切强度几乎无影响; 870 °C 以上时, 强度随钎缝宽度增加先增大后减小, 其中 50~100 μm 钎缝宽度接头的强度均大于 840 °C 时的强度, 在 100 μm 钎缝宽度 870 °C 保温 5 min 时, 接头抗剪切强度达到最大, 为 308 MPa; 随着钎缝宽度的进一步增加, 强度反而小于 840 °C 的接头强度。

钎焊温度固定在 840 °C 时, 不同保温时间、钎缝宽度的接头剪切性能如图 9 所示。从图中可以看出, 不同保温时间下, 接头剪切性能随钎缝宽度的增加而增加, 并且相较于钎焊温度对强度的影响, 保温时间对接头剪切强度的影响较小。各保温时间下, 200 μm 钎缝宽度的接头抗剪切强度分布在 250~270 MPa。

综合图 8、图 9 可知, 接头抗剪切强度随钎缝宽度的变化趋势受钎焊温度的影响较大; 接头抗剪切

强度受保温时间的影响较小, 接头抗剪切强度随钎缝宽度的变化趋势受保温时间的影响较小。延长保温时间接头抗剪切强度有较小降低; 在 840 °C 钎焊温度时, 接头强度随钎缝宽度的增加而增大, 870 °C 以上时则是先增大后减小趋势。

结合图 6 所示的保温阶段钎料区成分变化趋势, 从保温阶段物质互传输角度研究接头剪切性能可知, 母材向钎料区的溶解、界面区的等温凝固, 和钎料区各种元素向母材的扩散影响了凝固阶段开始时钎料区的成分, 成分的不同造成了最终钎料区组织的不同, 不同的钎料区组织造成了不同的接头抗剪切强度。

从图 4 显示的 3 种钎缝组织和图 7 的断面形貌可

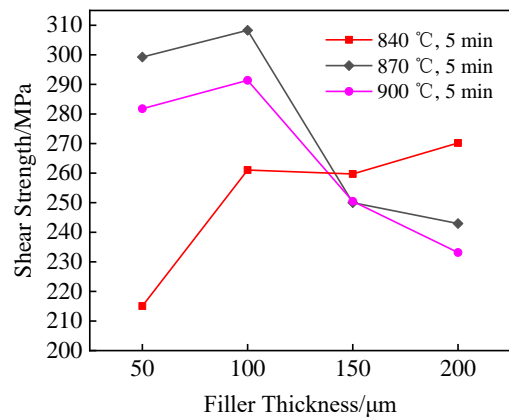


图 8 保温 5 min 下, 不同钎焊温度、不同钎缝宽度接头的抗剪切强度

Fig.8 Effect of temperature and filler thickness on shear strength of joint brazed with holding time of 5 min

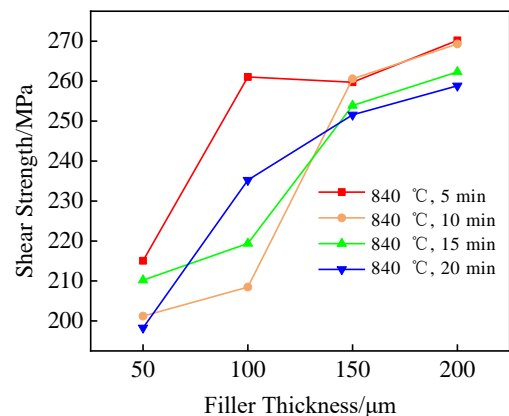


图 9 840 °C 钎焊温度下, 不同保温时间、不同钎缝宽度接头的抗剪切强度

Fig.9 Effect of holding time and filler thickness on shear strength of joint brazed at 840 °C

知, CuZr 相可能会削弱接头的剪切性能。而断裂发生在 AgCu 共晶组织, AgCu 共晶组织的 Mn 会对共晶组织的力学性能产生固溶强化作用, 进而对接头剪切性能产生强化。

2.2.1 接头钎料区 CuZr 相对接头抗剪切强度的影响

CuZr 相尺寸随温度升高而增加, CuZr 相在接头受到剪切力的作用时会成为裂纹源, 如图 10 所示。根据含裂纹材料断裂韧性 K_{IC} 、裂纹形状系数 Y 、裂纹长度 a 和裂纹失稳扩展应力 σ_C 之间的关系^[20]:

$$K_{IC} = \sigma_C Y \sqrt{a} \quad (1)$$

可知 σ_C 和 \sqrt{a} 成反比例关系, 所以 CuZr 相尺寸越大, 则贯穿 CuZr 相的裂纹长度 a 越大, 裂纹失稳扩展应力 σ_C 越小。同时断面 Zr 元素 EDS 面扫描也显示, 随温度升高, CuZr 相在断裂面上所占的面积逐渐增多, 如图 11 所示。所以 CuZr 相削弱了接头力学性能。

对比图 11a, 11b 和图 11e, 11f, 从图 11c, 11d 可知, 相较于保温时间的延长, 温度的升高导致断面处 Zr 的富集更加严重, 这说明了升高温度使得钎料区 CuZr 相的分布更加稀疏。钎料区 Zr 元素含量相同时, 随着 CuZr 相分布的稀疏, CuZr 相尺寸必然增大; 并且温度越高, 母材被溶解的也就越多, 液态钎料区 Zr 的总物质的量也越多, 最终会进一步增加 CuZr 相的尺寸。从图 11e, 11f 中可知, 在 840 °C 延长保温时间不会得到 Zr 元素的富集, 这说明延长保温时间时 CuZr 相尺寸增加缓慢, 且分布更加弥散, 密集。图 4 也证明了这一点。

从图 11b, 11d 结合图 8 可知, 钎缝宽度大于 150 μm 时, 钎焊温度超过 870 °C, 母材中过多 Zr 元素溶解进

入钎料区造成抗剪切强度的急剧下降。从图 11b, 11f 结合图 9 可知, 钎缝宽度在 200 μm 时, CuZr 相随保温时间的变化对强度的影响较小。

2.2.2 接头钎料区 AgCu 共晶组织 Mn 元素含量对接头抗剪切强度的影响

从图 12 可知, 对于 200 μm 钎缝宽度, 保温 5 min 的接头, 钎料区 AgCu 共晶组织 Mn 元素含量均值随温度的增高而减小。这是因为钎焊温度越高, 等温凝固阶段结晶出富铜相时, 成分过冷所需 Cu 浓度越大, 因此母材溶解的更多, Mn 含量因此越小。Mn 元素含量的降低加上如图 11 所示的 CuZr 相尺寸增大导致强度降低, 图 8 中 200 μm 处的钎缝强度随温度的变化证明了这一结论。

从图 13 可知, 对于 200 μm 钎缝宽度, 840 °C 钎

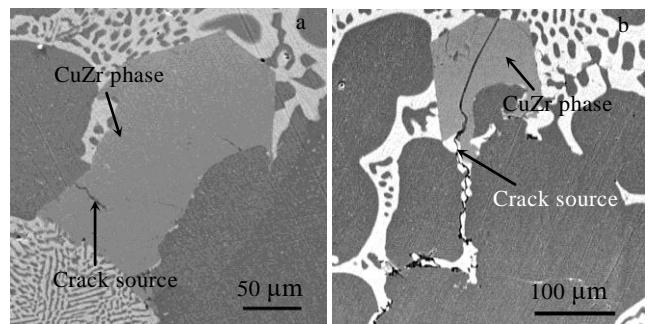


图 10 最先萌生裂纹的 CuZr 相和裂纹的失稳扩展
Fig.10 Crack source formed at brittle CuZr phase and expanding from CuZr phase to metal matrix: (a) 150 μm filler thickness, 900 °C/15 min and (b) 200 μm filler thickness, 900 °C/15 min

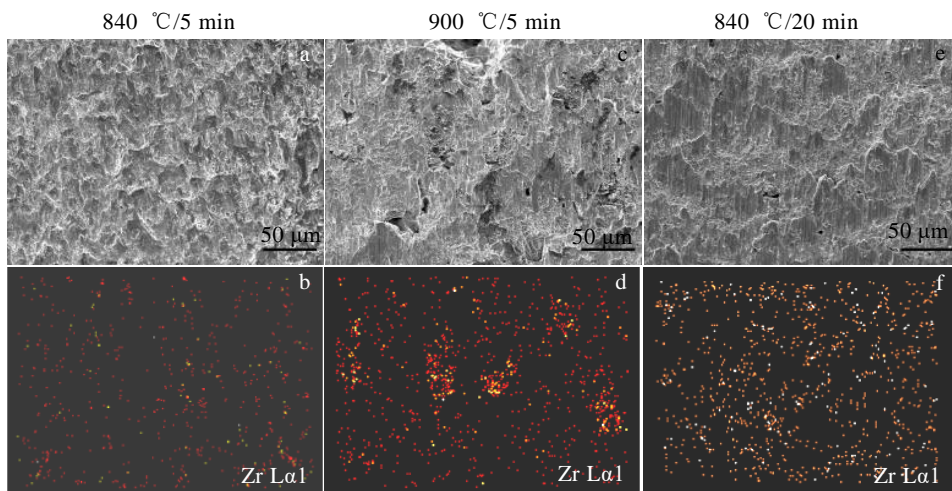


图 11 200 μm 钎缝宽度不同温度下接头断面断裂形貌和 Zr 元素 EDS 面扫描

Fig.11 SEM micrographs (a, c, e) and EDS mappings of Zr element (b, d, f) of fractured lap-shear joint brazed at different temperatures with 200 μm thickness filler

焊温度的接头, 钎料区 AgCu 共晶组织 Mn 元素含量均值随时间的延长而波动。这是因为 840 °C 母材元素溶解进入钎料区的量较小, 保温 15 min 以后, 富铜相在界面处形成, 使 Cu 含量减少, 因此 Mn 元素含量稍微升高, 使得接头强度得到一定提高。因此虽然保温时间延长, CuZr 相增多, 但是强度仍不会下降很多, 图 9 证明了这一结论。

从图 14 可以看出, 对于 840 °C 钎焊温度, 保温 5 min 的接头, 随着钎缝宽度的增加, Mn 元素含量逐渐增多, 但超过 100 μm 变化不明显。这是因为母材向钎料区溶解的总量在 840 °C 钎焊温度, 保温 5 min 时由钎焊温度和保温时间控制, 溶解的总量是一定的, 则钎料越厚时, 母材向钎料区的溶解对 Mn 元素的含量影响越小。结合图 8 中 840 °C 钎焊 5 min 工艺下接头抗剪切强度随厚度的变化趋势, 可知钎料越厚, 则钎料区 Mn 元素含量越大, 接头抗剪切强度也随之越大。

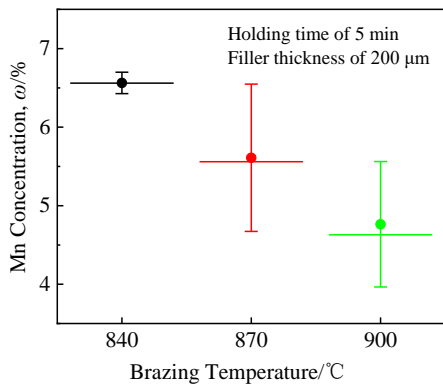


图 12 钎料区 AgCu 共晶组织 Mn 元素含量随温度变化趋势
Fig.12 Effect of temperature on Mn concentration of AgCu eutectic structure in filler area of joint

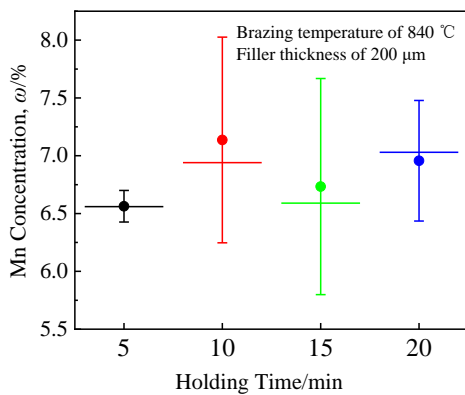


图 13 钎料区 AgCu 共晶组织 Mn 元素含量随保温时间变化趋势
Fig.13 Effect of holding time on Mn concentration of AgCu eutectic structure in filler area of joint

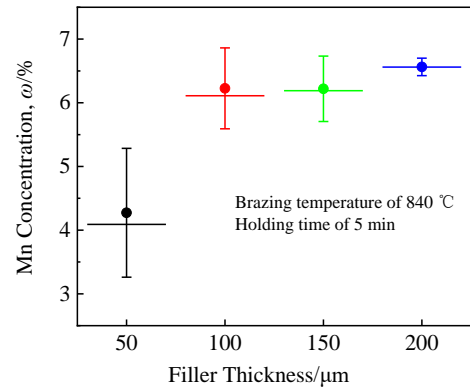


图 14 钎料区 AgCu 共晶组织 Mn 元素含量随钎缝宽度变化趋势
Fig.14 Effect of filler thickness on Mn concentration of AgCu eutectic structure in filler area of joint

从图 14 可知, Mn 元素对接头强度起到了强化作用。从图 12 结合图 11b, 11d 可知, 温度的增高通过影响 Mn 元素含量和 CuZr 相尺寸及分布对 200 μm 钎缝宽度, 保温 5 min 接头剪切性能有削弱作用; 从图 13 可知, 保温时间的延长会保持 Mn 元素的含量, Mn 元素含量的保持有益于接头剪切性能。

综合 CuZr 相和 Mn 元素含量对接头剪切性能的影响, 可知 CuZr 相对接头性能起到了削弱作用, 而 Mn 元素含量对接头剪切性能则起到了强化作用。

将 CuZr 相和 Mn 元素含量随钎焊温度, 保温时间和钎缝宽度的变化, 与强度随这 3 个工艺参数的变化进行综合, 可知, 钎焊温度、保温时间和钎缝宽度通过影响 Mn 元素含量、CuZr 相的尺寸及分布影响最终的接头剪切强度。

3 结 论

- 1) 钎焊接头钎缝处冶金过程是: 母材先向钎料区溶解, 然后富 Cu 相等温凝固, 最后降温凝固。
- 2) 接头在不同钎焊温度、保温时间和钎缝宽度工艺下形成了 3 种组织: 富 Ag 相呈网状分布于母材和钎料区富 Cu 相之间、钎料区 AgCu 共晶组织、钎料区共晶组织和富铜相。
- 3) CuZr 相对接头抗剪切强度有削弱作用, Mn 元素则起到强化作用。
- 4) 接头抗剪切强度受钎焊温度的影响最大, 受保温时间影响较小。在 100 μm 钎缝宽度 870 °C 保温 5 min 时, 接头抗剪切强度达到最大, 为 308 MPa。
- 5) CuAgZr 合金在较高温度下再结晶晶粒尺寸会变大, 削弱了 CuAgZr 的力学性能。进一步降低钎焊温度可以有效提高 CuAgZr 合金的力学性能。

参考文献 References

- [1] Shen Yue(沈月), Fu Zuoxin(付作鑫), Zhang Guoquan(张国全) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2012, 26(7): 109
- [2] Hoon Cho. *Materials Science Forum*[J], 2010, 654-656: 1323
- [3] Zou Hefei(邹鹤飞), Xu Kunhe(徐坤和), Zhang Qinmei(张芹梅) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)*[J], 2015(2): 50
- [4] Bittner F, Yin S, Kauffmann A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 597(12): 139
- [5] Krishna S C, Gangwar N K, Abhay K J *et al. Metallography, Microstructure, and Analysis*[J], 2014(3): 323
- [6] Piyawit W, Xu W Z, Mathaudhu S N *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 610(29): 85
- [7] Lewpiriyawong Nuttawut, Khoo Kent Loong, Sun Chuan *et al. International Journal of Refrigeration*[J], 2019, 101: 81
- [8] Jiang Wenchun, Gong Jianming, Tu Shandong *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209(2): 1105
- [9] Zheng Yi, Li Ning, Yan Jiazhen *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 661(20): 25
- [10] Venkateswaran T, Vincent X, Sivakumar D. *Materials & Design*[J], 2017, 121(5): 213
- [11] Bridges Denzel, Ma Chaoli, Palmer Zane *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2017, 249: 313
- [12] Singh K P, Khirwadkar S S, Bhope K *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2018, 127: 73
- [13] Zhang Qiyun(张启运), Zhuang Hongshou(庄鸿寿). *Brazing Handbook(钎焊手册)*[M]. Beijing: China Machine Press, 2008: 19
- [14] Hu Hanqi(胡汉起). *Fundamentals of Metal Solidification(金属凝固原理)*[M]. Beijing: China Machine Press, 2010: 3
- [15] Sekulić D P. *Advances in Brazing Science, Technology and Applications*[M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013: 152
- [16] Zhang X P, Shi Y W. *Scripta Materialia*[J], 2004, 50(7): 1003
- [17] Kozlova O, Voytovych R, Devismes M F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 495(1-2): 96
- [18] Hu Shui(胡水), Feng Sheng(冯生), Ren Lina(任丽娜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(S4): 671
- [19] Cao R, Feng Z, Lin Q *et al. Materials & Design*[J], 2014, 56: 165
- [20] Mo Shuhua(莫淑华), Yu Jiuhao(于久灏), Wang Jiajie(王佳杰). *Mechanical Properties of Engineering Materials(工程材料力学性能)*[M]. Beijing: Peking University Press, 2013: 62

Microstructure and Properties of Brazing Joint of CuAgZr Alloy Using AgCuZnMn Braze Filler

Lei Ruichao^{1,2}, Cao Qigao², Zheng Jing², Wang Ruihong¹, Wang Guoyao²

(1. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The brazing of Cu₃Ag_{0.5}Zr alloy fins and baffles was studied. Cu₃Ag_{0.5}Zr alloy joint, with the brazing seam width of 50~200 μm, was brazed using Ag_{37.5}Cu_{48.8}Zn_{5.5}Mn_{8.2} braze filler at 840~900 °C for 5~20 min. Solid-liquid interface morphology of the brazing joint at the insulation stage was retained by water quenching. The microstructure of the joints and shear fracture morphology were studied by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometers (EDS), and the shear performance of the joint was tested by universal mechanical testing machine. The results show that brazing joint structure has experienced three stages including the dissolution of the base material into the brazing filler metal area, the isothermal solidification of the Cu-rich phase, and the cooling and solidification. Three kinds of microstructures exist in joints which are Ag-rich phase distributing in a network between the base metal and the Cu-rich phase, AgCu eutectic structure in joint gap, and the filler zone structure consisted of AgCu eutectic and copper-rich phase. Besides, CuZr phase distribute in the interface region and braze filler region, and Mn in the braze filler region is dissolved in Ag-rich phase and Cu-rich phase. CuZr in the brazing joint structure weakens the joint shear strength, meanwhile Mn element strengthens the joint shear performance. Shear strength of joint is affected in the way that brazing temperature, holding time and filler thickness control the brazing seam structure, size and distribution of CuZr phase and Mn concentration in filler area of joints. The maximum shear strength value, 308 MPa, is obtained at 100 μm thickness filler brazed at 870 °C for 5 min.

Key words: Ag-base brazing filler; CuAgZr alloy; vacuum brazing; brazing joint strength